

⑫ 公開特許公報 (A)

昭55—130817

⑤ Int. Cl.³
C 01 B 35/02
// C 23 C 11/00

識別記号

庁内整理番号
6765—4G
6737—4K

④ 公開 昭和55年(1980)10月11日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 4 頁)

⑭ 珪素構造材の製造方法

門真市大字門真1006番地松下電
器産業株式会社内

① 特 願 昭54—38167

⑦ 発 明 者 吉田茂

② 出 願 昭54(1979)3月29日

門真市大字門真1006番地松下電
器産業株式会社内

③ 発 明 者 青木正樹

⑧ 出 願 人 松下電器産業株式会社

門真市大字門真1006番地松下電
器産業株式会社内

門真市大字門真1006番地

④ 発 明 者 山添博司

⑨ 代 理 人 弁理士 中尾敏男 外 1 名

明 細 書

1

1. 発明の名称

珪素構造材の製造方法

2. 特許請求の範囲

- (1) 下地金属にアルミニウムを1.0モル%～35.0モル%含むクロムの層を形成してなる基体上に、化学蒸着法により珪素層を形成してから、前記基体を選択的に除去して、珪素構造材を得ることを特徴とする珪素構造材の製造方法。
- (2) 基体上に、β-ロンボヘドラル、または非晶質を主な結晶形とする珪素層を化学蒸着法で形成することを特徴とする特許請求の範囲第1項に記載の珪素構造材の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、珪素構造材の製造方法にかかり、特に珪素構造材を構成する珪素の膜質や機械的性質の向上と、珪素構造材の製造保留りおよび生産性の向上を図ることを目的とするものである。

珪素は、ダイヤモンドに次ぐ硬度をもち、その耐摩耗性も非常に大きいものであるため、切削工

2

具や振動機械部品、軸受けなどに適した材料である。また、比弾性率(弾性率/密度)が、現在知られている物質中では、最大という優れた特徴をもっている。この性質は音波の伝播速度が既存の物質中で最大であることを意味し、音響材料として特に有用である。

珪素応用製品を、鋳造や圧延といった方法によって、緻密な塊や薄板、薄肉パイプ等の状態で得ることは困難なことである。このため、種々の珪素応用製品の製作にあたっては、ほとんどの場合、珪素以外の材料からなる基体上に、蒸着法や、スパッタリング法、化学蒸着法(以下CVD法という)などによって、珪素以外の材料からなる基体上に珪素皮膜を形成した複合体として用いられている。

このような従来の方法で作られた複合構造材料は、珪素の硬さやその優れた耐摩耗性を利用する製品の場合には、大きな支障を生じるようなことがない。ところが、比弾性率の大きさを利用しようとする、スピーカの振動板やカートリッジのカ

ンチレーパーなどの音響材料などでは、きわめて重大な支障となる。すなわち、複合体の密度や弾性率は基体の性質に大きく左右され、硼素本来の性質がそれによって大きく減殺されるからである。一方、硼素を化学的あるいは物理的な処理により基体から分離させる試みは数多くあるが、蒸着された硼素皮膜と基体との間に熱膨脹率の違いなどによって歪が生じ、そのため、硼素皮膜にクラックなどが生じて、十分な機械的強度のある硼素皮膜を歩留りよく得ることがむずかしかった。

発明者らは、かかる従来の方法にあった欠点を除去するためには、タンタルやニオブ、モリブデン、タングステン、チタンなどの金属を基体とし、その表面にアルミニウムを1.0モル%～35.0モル%含むクロムを所望の厚さに付着させ、この上に化学蒸着することが有効であることを見出した。

以下、本発明の方法について具体的に説明する。硼素をCVD法により基体上に形成するには、たとえば反応器内に置かれた基体を赤外線加熱や高周波加熱、通電といった方法で加熱し、次式に示

2種以上の化合物や混合物を溶解させたものがある。

基体を構成するための金属としては、硼素のCVDが高温下（900℃以上）で行なわれるため、また、通電や高周波加熱が容易であることを考えあわせると、タンタル、ニオブ、モリブデン、チタン、タングステンなどが望ましい。これら材料のうちでも、CVDが水素気流中で行われるため、水素脆化の程度の小さいタンタルとモリブデン、タングステンがより望ましい。また、沈積した硼素皮膜と基体との熱歪を小さくするためには、熱膨脹係数が硼素に近いタンタルや、チタンがより望ましい。

本発明の方法の主要な要点は、上記金属上にアルミニウムを1.0モル%～35.0モル%含むクロムを電気メッキ法やCVD法、スパッタ法、真空蒸着法等により付着させ、それを所望の厚さの層で被覆して、基体とすることにある。しかる後、硼素を基体上に析出させ、さらに、基体を選択的に溶解して除去したり機械的に除去したりして、硼

素のような還元分解反応により硼素を析出させる。



（ただし、Xは、Cl, Br, I などのハロゲン元素である。）

CVD法に使用することのできる原料ガスとしては、ハロゲン化硼素 BX_3 のほか、硼素の水素化合物などもある。

また、この硼素析出反応においては、加熱温度や、反応器への原料がこの流入量などにより、種々の結晶形が得られる。各種の結晶形のうちで、緻密で、機械的性質に優れた硼素皮膜を得るためには、 β -ロンボヘドラル、テトラゴナル、あるいは非晶質の硼素が望ましい。

次に化学的あるいは機械的な方法により、基体を溶解除去あるいは剥離させたりし、主に硼素単体からなるパイプや板を得る。化学的方法としては、主に弗酸を主とする液を使用することが考えられる。また、特に効果的な液としては、無水アルコールに、臭素、塩素、元素、または、これら

素からなる構造物を得るわけである。従来、金属基体のみや金属基体上にクロムのみを被覆した基体を用いたとき、選択溶解や機械的な剥離を行なう過程で、硼素皮膜が破壊し、また得られた硼素構造物の機械的性質があまりよくない場合があった。本発明の方法により、これらの点において、大巾に改善がなされた。特に硼素が非晶質の場合大巾に改善された。これにより、たとえば基体を線状としたときにはパイプ状の硼素構造材が、またそれを板状としたときには薄板状の硼素構造材がそれぞれ得られる。

本発明において、クロムに含まれるアルミニウムの量を1.0モル%～35.0モル%に限定したのは、1.0モル%よりそれが少ないときには、基体を溶解除去して得られるパイプの収率があまりよくない。また、それが35モル%よりも多くなると硼素のCVD時に基体変形してしまい、硼素の強度が低下してしまうためである。アルミニウムを含むクロムの板などを、そのまま基体として用いた場合、CVD時において高い温度になると、

基体そのものが変形を起すために、硼素のCVD終了時に硼素皮膜に割れが生じた。したがって、本発明の効果を発揮させるためには、アルミニウムを1.0モル%～35.0モル%含むクロム層の厚みには、おのずから望ましい厚さがある。この望ましい厚さは、基体金属の厚みにも左右される。基体金属として、たとえば太さ200～300 μm の線状のタンタルを使用した場合には、アルミニウムを含むクロム層の厚さは、10 μm 以下であった。すなわち、それが厚すぎると、硼素皮膜に割れが生じやすくなる。ただ、0.05 μm 程度とあまり薄くなると、本発明による改善効果が明瞭には認められない。この場合のもっとも望ましい被覆層の厚さは、0.1～2.0 μm であった。

本発明による効果は、基体の金属としてタンタルを使用したときにもっとも大きい。これは、熱膨脹係数が硼素のそれに近いこと、および、水素ぜい化の程度が比較的小さいことといった理由によるものではないかと考えられる。

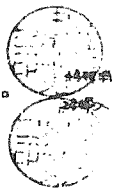
アルミニウムを含むクロム層は、電気メッキ法、

スパッタ法、あるいはCVD法により基体上に被覆形成することができる。どのような被覆方法をとろうとも、その結果はほぼ同じであった。

さらに詳しくは、実施例で説明する。

直径250 μm 、長さ800mmのタンタル線を準備した。タンタル線を脱脂、洗浄したのち、それにアルミニウムを1.0モル%含むクロムをスパッタ法で付着させ、約1.0 μm の層を形成した。次に、アルミニウム1.0モル%を含むクロム層で被覆されたタンタル線を通電により発熱させて1000℃の温度に保持し、これに三塩化硼素(BCl_3)1容量部と水素(H_2)3容量部との混合ガスを毎分1ℓの割合で2.5分間流した。これにより約50 μm の厚さの硼素層が形成された。

このようにして作った試料を5mmの長さにレーザー光を照射するなどして切断し、切断された試料を市販の無水メタノール200mlに臭素50gを溶解させた液に浸漬して、タンタルおよびクロムやアルミニウム等の硼化物を溶解させた。このとき硼素は溶解しない。得られたパイプの寸法は、



内径250 μm 、外径350 μm 、長さ5mmであった。X線回折で調べた結果、その結晶形は、主に非晶質(アモルファス)であった。

このパイプの抗折強度を測定した。測定は、梁の長さ4mmとし、両端を支持梁の形で、荷重Wを加えて、パイプが破壊したときの荷重より求めるという方法で実施した。

次に、長さ800mmのサンプルから5mmに切断した試料が基体を溶解除去する過程で15%の数だけ破断した。すなわち、その収率は85%であった。得られたパイプの平均の抗折強度は515gであった。この結果を下表の試料1としてまとめて示す。

上記実施例と同様にして、下表に示す試料2～13を作り、それらについても調べた。アルミニウムを含むクロムによるタンタル線の被覆方法としては、アルミニウム-クロムの圧粉パウダーをターゲットとし直流スパッタ法により被覆するという方法を使用した。試料2～13もすべて硼素が50 μm の膜厚になるようCVDの時間を調整

した。

比較のため、クロムのみをタンタル線に被覆したとき(試料12)、あるいは、タンタル線のみ(試料13)のときも50 μm それぞれ硼素を付着させた。そのときの硼素沈積温度、収率、平均抗折強度、結晶系についても下表にまとめて示す。

以下余白

試料	Crに対するAlの含有量(モル%)	被覆層の厚さ(μm)	基体に対する酸素の沈積温度(℃)	基体を溶解して得るパイプの収率(%)	パイプの平均抗折強度(φ)	パイプの結晶形(×X線回折)
1	1.0	1.0	1000	85	515	非晶質
2	1.0	2.0	1000	88	526	非晶質
3	15.0	0.8	7	91	535	非晶質
4	20.0	0.3	7	92	530	非晶質
5	35.0	0.2	7	83	510	非晶質
6	10.0	1.0	1250	92	485	β-ローンポヘドラル
7	10.0	3.0	7	90	460	β-ローンポヘドラル
8	15.0	1.0	1280	93	490	β-ローンポヘドラル
9	15.0	0.1	1000	80	503	非晶質
10※	0.8	1.0	1000	65	440	非晶質
11※	40.0	1.0	1000	50	403	非晶質
12※	0	1.0	1000	65	470	非晶質
13※	Cr:Alなし	なし	1000	10	325	非晶質

ただし ※印は比較例

上表の結果から明らかなように、本発明の方法によれば、酸素パイプの収率がよく、その平均抗折強度も大きい。特に非晶質酸素に対しては、収率強度がクロム被覆単独よりアルミニウムを含有する方がよくなっている。上記実施例では酸素パイプを示したが、板状の酸素でも同様の結果が得られた。また、基体がタンタル以外にもモリブデン、ニオブ、チタン、タングステンでも同様の結果が得られた。そして、クロムにアルミニウムのほかに他の元素を加えて、その効果をさらに高めることも可能である。

代理人の氏名 弁理士 中 尾 敏 男 ほか1名